

## РОЛЬ ИЗОБУТАНОЛА КАК ОСАДИТЕЛЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ: ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

© 2019 г. И. С. Макаров<sup>а,\*</sup>, Л. К. Голова<sup>а</sup>, М. И. Виноградов<sup>а</sup>, М. В. Миронова<sup>а</sup>, И. С. Левин<sup>а</sup>, Г. Н. Бондаренко<sup>а</sup>, Г. А. Шандрюк<sup>а</sup>, Н. А. Архарова<sup>б</sup>, В. Г. Куличихин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

<sup>б</sup> Федеральный научный исследовательский центр “Кристаллография и Фотоника”.  
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук  
119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия

\*e-mail: makarov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 06.05.2019 г.

Проведены детальные исследования процесса получения пленок путем первичной обработки тонких слоев растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде изобутанолом с последующей промывкой водой и рассмотрены структурно-морфологические особенности сформированных пленок. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической интерферометрии изучены фазовое состояние системы N-метилморфолин-N-оксид–изобутиловый спирт и построена диаграмма, описывающая кристаллическое равновесие и позволяющая определить температурно-концентрационные “окно” совместимости компонентов. Зависимость вязкости растворов N-метилморфолин-N-оксида в изобутаноле от температуры подтверждает фазовый состав системы. Процесс формирования смоделирован путем анализа диффузионной зоны системы “раствор целлюлозы–изобутиловый спирт”. Взаимодействие N-метилморфолин-N-оксида, содержащего 13.3% воды, с изобутанолом, изученное методом ИК-спектроскопии, показало, что сродство изобутанола с водой существенно выше, чем с N-метилморфолин-N-оксидом. По этой причине, при контакте прядильного раствора с изобутанолом происходит перераспределение воды между взаимодействующими компонентами и структура гетерогенного гелеобразного комплекса целлюлоза–N-метилморфолин-N-оксид–изобутанол “замораживается”, что подтверждено данными рентгеновской дифракции для полученной пленки. Полное удаление растворителя и выделение целлюлозы из такой пленки происходит только при последующей промывке водой. Влияние температуры на процесс взаимодействия горячего раствора целлюлозы с холодным изобутанолом, исследованное методами рентгеноструктурного анализа и оптической интерферометрии, показало, что при комнатной температуре пленка раствора содержит включения застеклованного N-метилморфолин-N-оксида. В изотермических условиях (при температуре 90°C) скорость взаимодиффузии существенно возрастает, и раствор сохраняет гомогенную структуру. Таким образом, осаждение целлюлозы из бикомпонентного растворителя N-метилморфолин-N-оксид–вода при контакте с изобутанолом, а затем с водой происходит в две стадии: вначале система распадается на фазы и формируется концентрированный раствор в смеси изобутанола с N-метилморфолин-N-оксидом, из которого при взаимодействии с водой выделяется собственно целлюлоза. Проведение процесса первичного взаимодействия раствора со спиртом в условиях совместимости изобутанола и N-метилморфолин-N-оксида позволяет получить более однородную морфологию пленок.

DOI: 10.1134/S2308112019050110

### ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза, как постоянно возобновляемый источник сырья, является наиболее востребованным природным материалом для производства волокон, пленок, мембран [1–3]. Регулярный характер строения целлюлозы (наличие первичных и вторичных гидроксильных групп, образующих высокоорганизованную систему внутри- и межмолекулярных водородных связей) обуславливают высокое значение температуры плавления, которое превосходит температуру деструкции полимера, поэтому растворение – единственный путь получения прядильных систем для формования

волокон и пленок [4]. Однако высокая плотность системы водородных связей ограничивает растворимость целлюлозы в большинстве традиционных растворителей [5]. Следствием этого является доминирование в химической промышленности до последнего времени вискозного процесса получения целлюлозных волокон [6], в котором целлюлоза этерифицируется CS<sub>2</sub>, а образующийся кантогенат целлюлозы на стадии формирования восстанавливается серной кислотой с выделением H<sub>2</sub>S. Введение в большинстве стран ограничительных норм на эмиссию CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Zn<sup>++</sup> и других вредных веществ привело к закрытию вискозных производств и

их частичному переводу в азиатский регион, где экологические требования не столь жесткие.

Данное обстоятельство и потребность в целлюлозных волокнах инициировали поиск новых способов их получения. В основе разработок лежали два основных параметра: высокая реакционная способность по отношению к целлюлозе и экологическая чистота [7]. Так, был найден класс неводных растворителей — оксидов третичных аминов, среди которых наиболее перспективным растворителем целлюлозы оказался гидрат N-метилморфолин-N-оксида (ММО) [8]. Уникальность такого процесса в том, что количество компонентов системы целлюлоза—ММО—вода неизменно как на стадии растворения целлюлозы, так и на стадии ее осаждения, меняется только фазовый состав. Использование ММО позволяет получать концентрированные растворы целлюлозы и формировать из них волокна и пленки [9].

В работах [10, 11] было показано, что целлюлозные пленки, синтезируемые из растворов в ММО, так же как и целлофановые пленки, можно использовать в качестве мембран, например для гемодиализа. Благодаря своим структурным особенностям, пленки практически непроницаемы для ряда жидкостей, например спиртов [12]. С целью увеличения скорости проходящего через пленку потока жидкости (проницаемости пленки), сохраняя ее селективность, необходимо частично разупорядочить структуру целлюлозы в пленке. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является использование различных спиртов в качестве среды в коагуляционных и промывочных ваннах при формировании пленок (волокон) из растворов целлюлозы в ММО [13, 14].

Спирты имеют амфифильную природу, благодаря наличию полярной гидроксильной группы и неполярного углеводородного фрагмента. Кислотные свойства спиртов обусловлены не только разницей в электроотрицательности между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе, но и природой радикала. Так, метанол обладает более сильными кислотными свойствами, чем вода, поскольку константа кислотности  $pK_a$  метанола равна 15.5 [15], а воды 15.7. С увеличением размера алифатического радикала кислотность спиртов падает, достигая значения 17.1 для пропанола и 18.0 для бутанола. Разветвленность алкильной группы приводит к еще меньшим значениям кислотности спиртов. На этом основании, учитывая основной характер растворителя ММО, можно полагать, что спирты являются более мягкими осадителями целлюлозы, чем вода. Разветвленность алифатических групп приводит к определенным стерическим препятствиям, влияющим на диффузионные процессы в системах растворитель—осадитель, что может позволить регулировать кинетику осаждения волокон и скорость структурных перестроек целлюлозы.

Замена водной осадительной ванны на этанольную [16] дала возможность снизить структурную упорядоченность, привела к уменьшению степени

ориентации макромолекул целлюлозы и снижению значений модуля упругости полученных волокон. Переход от этанола к высшим спиртам вызывает более глубокое разупорядочение структуры и снижение жесткости сформованных изделий. Так, в работах [16–18] описано использование ряда высших спиртов в качестве осадителей в коагуляционных ваннах с целью замедления кристаллизационных процессов, протекающих при осаждении целлюлозы.

Также одним из способов регулирования процессов структурообразования целлюлозы в процессе формирования волокон и пленок можно назвать варьирование скорости массообменных процессов путем изменения температуры осадителя. В работе [14] показано, что повышение температуры привело к росту микропористости (эффективный радиус пор менее 1000 Å) и увеличению количества макродефектов (вакуолей) в сформованных волокнах.

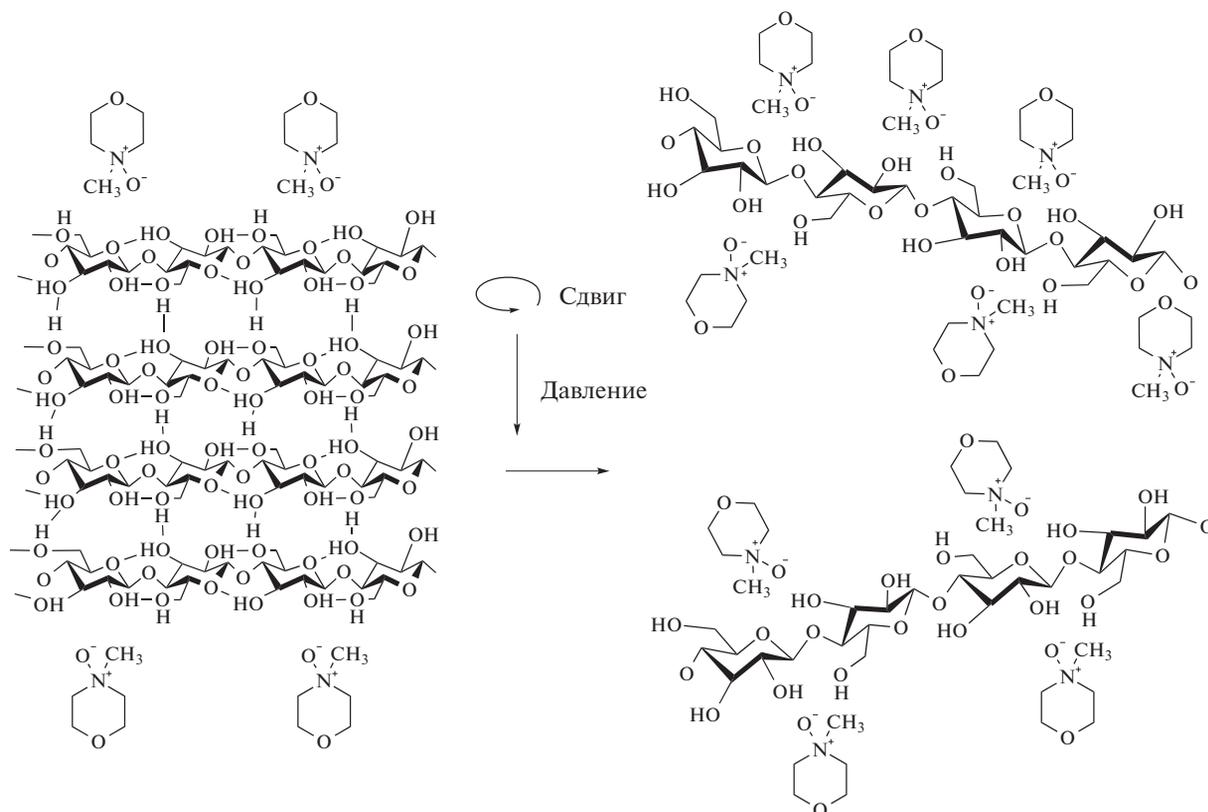
При замене водных осадительных ванн на спиртовые (или другие) в ходе формирования волокон и пленок из растворов целлюлозы в ММО важную роль играют фазовые состояния системы ММО—вода—осадитель. Наиболее детально эта проблема рассмотрена в работе [18]. Оптическими методами было изучено фазовое состояние тройной системы ММО—вода—изобутанол, построена диаграмма состояния и предложены пути регенерации растворителя и осадителя.

В развитие этого подхода, чрезвычайно важно расширить рамки исследования, т.е. проанализировать изменение фазового состояния системы ММО—изобутанол—вода в зависимости от соотношения компонентов и температуры с целью выявления оптимальных условий выделения полимера из прядильного раствора в виде гель-пленки определенной структуры. В этой связи, цель данной работы — изучение возможности регулирования процессов создания структуры и морфологии целлюлозных пленок, формируемых из растворов в ММО либо только в изобутаноле, либо последовательно в изобутаноле и воде, учитывая изменение фазового состава многокомпонентной системы в ходе процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сульфатную целлюлозу (“Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат”, Россия) (СП = 600, с содержанием влаги ~8%, массовым содержанием в сухом остатке  $\alpha$ -целлюлозы ~94%). В качестве растворителя целлюлозы применяли моногидратную форму N-метилморфолин-N-оксида производства компании “Demochem” (Китай) с содержанием воды 13.3% ( $T_{пл} \sim 77^\circ\text{C}$ ). Для подавления процессов термоокислительной деструкции в систему вводили 0.5% пропиленгликоля (“Sigma-Aldrich”, США). В качестве осадителя использовали изобутиловый спирт (“Компонент-Реактив”, Россия).

Растворы целлюлозы 12% в моногидрате ММО готовили по методике твердофазного растворения, описанной в работе [19]:



Молекулы ММО, благодаря более сильным донорным свойствам, разрывают вначале межмолекулярные, а затем и внутримолекулярные Н-связи, формируя твердые растворы. В результате последующего нагревания до точки плавления растворителя и дополнительной гомогенизации при температуре 100°C пропусканием через капилляр (геометрия канала  $d = 0.5$  мм,  $l/d = 10$ ) вискозиметра “Rheoscope 1000” (“CEAST”, Италия) получали жидкие формовочные растворы. Качество целлюлозных растворов в ММО, а также их морфологию при разных значениях температуры изучали методом поляризационной оптической микроскопии при помощи микроскопа “Voetius” (“VEB Kombinat Nadema”, бывшая республика ГДР).

Вязкость системы ММО–изобутиловый спирт при разной температуре измеряли на ротационном реометре “Kinexus-pro+” (“Malvern Panalytic”, Великобритания). Для измерений использовали рабочий узел плоскость–плоскость с диаметром 50 мм. Испытания проводили в условиях стационарного течения в режиме фиксированной скорости сдвига ( $1 \text{ с}^{-1}$ ). Температуру испытаний варьировали в пределах 10–100°C.

Совместимость систем ММО–изобутиловый спирт и раствора целлюлозы в ММО–изобутиловый спирт изучали методом оптической интерферометрии в интервале температуры 20–90°C. Данный метод дает возможность регистрировать

распределение компонентов в процессе взаимодиффузии [20]. Анализ профилей концентрации в диффузионной зоне позволяет построить фазовые диаграммы и рассчитать параметры диффузионного процесса. Методика проведения эксперимента и обработка интерферограмм не отличались от традиционных [20, 21]. Эксперименты осуществляли в режиме ступенчатого нагревания и охлаждения.

Для исследования особенностей взаимодействия ММО с изобутиловым спиртом зарегистрировали и проанализировали ИК-спектры твердых смесей в области полной совместимости компонентов. ИК-спектры регистрировали в режиме отражения (ATR) с использованием ИК-микроскопа “HYPERION-2000”, сопряженного с ИК-фурье-спектрометром “IFS-66 v/s Bruker” (кристалл Ge, сканирование 50, разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ , диапазон  $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ ).

Термическое поведение систем ММО–изобутиловый спирт исследовали на приборе термического анализа “DSC 823e Mettler Toledo” (Швейцария). Измерения проводили в алюминиевых тиглях объемом 40 мкл без перфорации в диапазоне температуры 50–100°C при скорости нагревания 10 град/мин. Расход инертного газа (аргон) составлял 70 мл/мин.

Формование пленок осуществляли методом вальцевания на ламинаторе “ChemInstruments

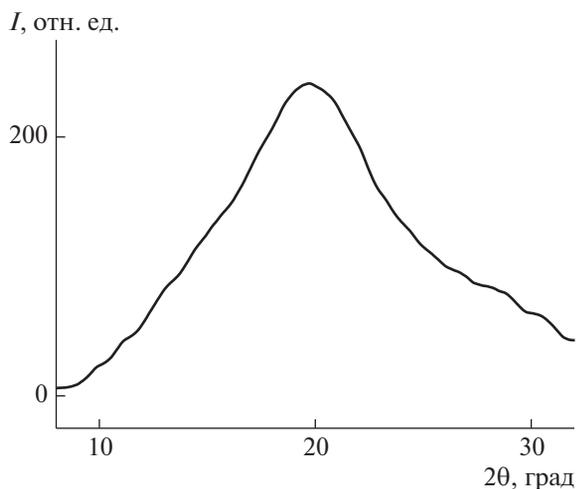


Рис. 1. Дифрактограмма целлюлозной пленки, полученной осаждением в изобутиловом спирте и высушенной при комнатных условиях.

HLCL-1000” (США) при температуре 100°C. Налипание целлюлозного раствора в ММО на валы исключали за счет использования антиадгезионных полиэтилентерефталатной и полиимидной пленок. Зазор между валами задавали с помощью калибровочных пластин для получения слоя раствора толщиной ~50 мкм, учитывая наличие антиадгезионных пленок. Затем верхнюю покровную пленку удаляли, сформованный слой раствора на нижней подложке погружали в спиртовую осадительную ванну при двух значениях температуры – комнатной и 90°C. Объем ванны составлял 1 литр. После погружения пленки в ванну нижнюю подложку также удаляли. В спиртовой ванне пленки находились одни сутки, далее их помещали еще на одни сутки в водяную ванну такого же объема. Длительное промывание водой повторяли дважды. Сушили пленки при комнатных условиях в рамке, предотвращающей усадку, до равновесного содержания влаги.

Структуру пленок исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на установке “Rigaku Rotaflex D/MAX-RC”, оснащенной вращающимся медным анодом (режим работы рентгеновского источника 30 кВ, 100 мА, длина волны характеристического излучения  $\lambda = 0.1542$  нм,  $\text{CuK}\beta$ -излучение поглощалось никелевым фильтром), горизонтальным гониометром и сцинтилляционным детектором. Рентгеновскую съемку проводили в геометрии “на отражение” и “просвет”. По схеме Брэгга–Брентано в режиме непрерывного  $\theta$ – $2\theta$ -сканирования в угловом диапазоне 2.5°–50.0° и шагом сканирования 0.04° при комнатной температуре.

Морфологию поверхности и поперечных слоев высушенных целлюлозных пленок исследо-

вали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе “FEI Scios” (США) при ускоряющем напряжении менее 1 кВ в режиме вторичных электронов.

Количество остаточного растворителя в пленках определяли с помощью мультиэлементного CHNS/O анализатора “Thermo Scientific Flash 2000” (США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе формирования пленки из 12%-ного раствора целлюлозы в изобутанол при комнатной температуре происходило изменение цвета слоя от янтарного, прозрачного до белого, т.е. образец полностью терял прозрачность, возможно, в результате специфического фазового распада, и происходило его ороговение. Для того чтобы выяснить причины такого поведения свежесформованной целлюлозной пленки, были отобраны образцы, выдержанные в изобутиловом спирте в течение одних суток, и после сушки на воздухе до постоянной массы была изучена их структура (рис. 1).

На рис. 1 видно, что на дифрактограмме присутствует только один широкий пик в области углов  $2\theta \sim 20^\circ$ . Вид кривой практически полностью совпадает с дифрактограммами для целлюлозных растворов в ММО [22]. Возможно, в более мягком спиртовом осадителе массообменные процессы и удаление растворителя из слоя раствора происходят медленнее, чем в водных ваннах. В результате, остаточный растворитель, несомненно, должен влиять на структуру свежесформованной целлюлозной пленки, которая в данном случае аналогична структуре раствора.

Оценка химического состава пленок с помощью элементного анализа выявила в пленке, осажденной в изобутиловом спирте, присутствие значительного количества ММО. Обнаружено, что содержание азота, входящего в состав растворителя ММО, в пленке составляет не менее 1% от массы образца. Это дает основание полагать, что при осаждении слоя раствора изобутанолом в пленке может оставаться более 10% ММО, причем, как видно на дифрактограмме рис. 1, ММО находится в аморфизованном (застеклованном), а не в кристаллическом состоянии. Возможно, это связано с особенностями специфического взаимодействия ММО с изобутанолом.

Для проверки данного положения было исследовано взаимодействие пары ММО–изобутиловый спирт различными методами. Однако следует учесть то обстоятельство, что ММО в силу полярности и электронодонорной способности имеет высокое сродство к воде и может образовывать три термодинамически равновесные кристаллогидратные формы: 2.5 гидрата с содержа-

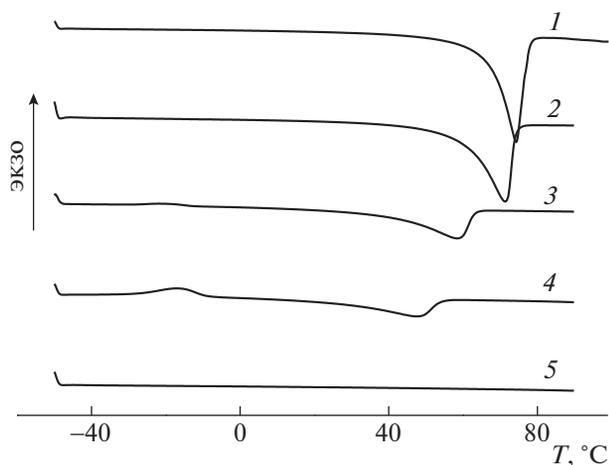


Рис. 2. Термограмма смеси ММО–изобутиловый спирт (1) с массовой долей  $w_{\text{изобутанол}} = 0.05$  (2), 0.15 (3), 0.30 (4) и 0.50 (5).

нием воды 28%,  $T_{\text{пл}} = 38^\circ\text{C}$ , моногидрат с содержанием воды 13.3%,  $T_{\text{пл}} = 78^\circ\text{C}$ , а также множество неравновесных сесквигидратных форм. Безводный ММО имеет  $T_{\text{пл}}$ , равную  $180^\circ\text{C}$ .

В свою очередь, изобутанол, содержащий разветвленные гидрофобные алифатические группы, ограниченно смешивается с водой. При комнатной температуре смесь расслаивается на водную и органическую фазы с содержанием второго компонента  $\sim 10\%$ . Кроме того, изобутанол образует с водой азеотроп с содержанием воды 33 мас. % и температурой кипения  $89^\circ\text{C}$ . Столь различные свойства компонентов системы ММО–изобутиловый спирт при взаимодействии с водой, безусловно, требуют детального изучения.

При исследовании системы ММО–изобутиловый спирт методом ДСК (рис. 2) установлено, что введение изобутанола в растворитель влечет снижение температуры его плавления. При массовой доле  $w_{\text{изобутанол}}$ , равной 0.5, тепловой эффект плавления ММО исчезает полностью, что указывает на полную совместимость компонентов, т.е. образование раствора.

Важную информацию о фазовом поведении системы ММО–изобутиловый спирт дает реологическое поведение смесей различных составов при разной температуре. Температурная зависимость вязкости смесей представлена на рис. 3.

На температурной зависимости вязкости, полученной при охлаждении расплавов смесей от  $100^\circ\text{C}$  до комнатной температуры, можно выделить три области. Первая, в диапазоне температуры от 100 до  $80^\circ\text{C}$ , в которой вязкость практически не зависит от температуры. Наблюдаемый при  $80^\circ\text{C}$  излом кривой свидетельствует о переходе системы во вторую область – нуклеации, ха-

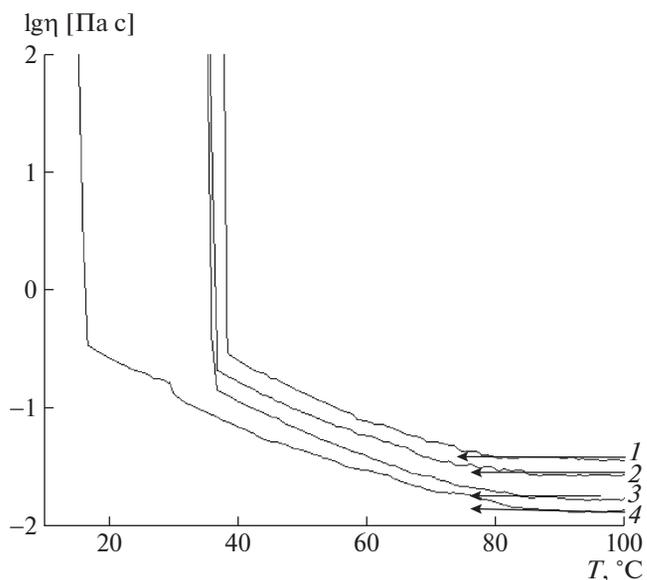
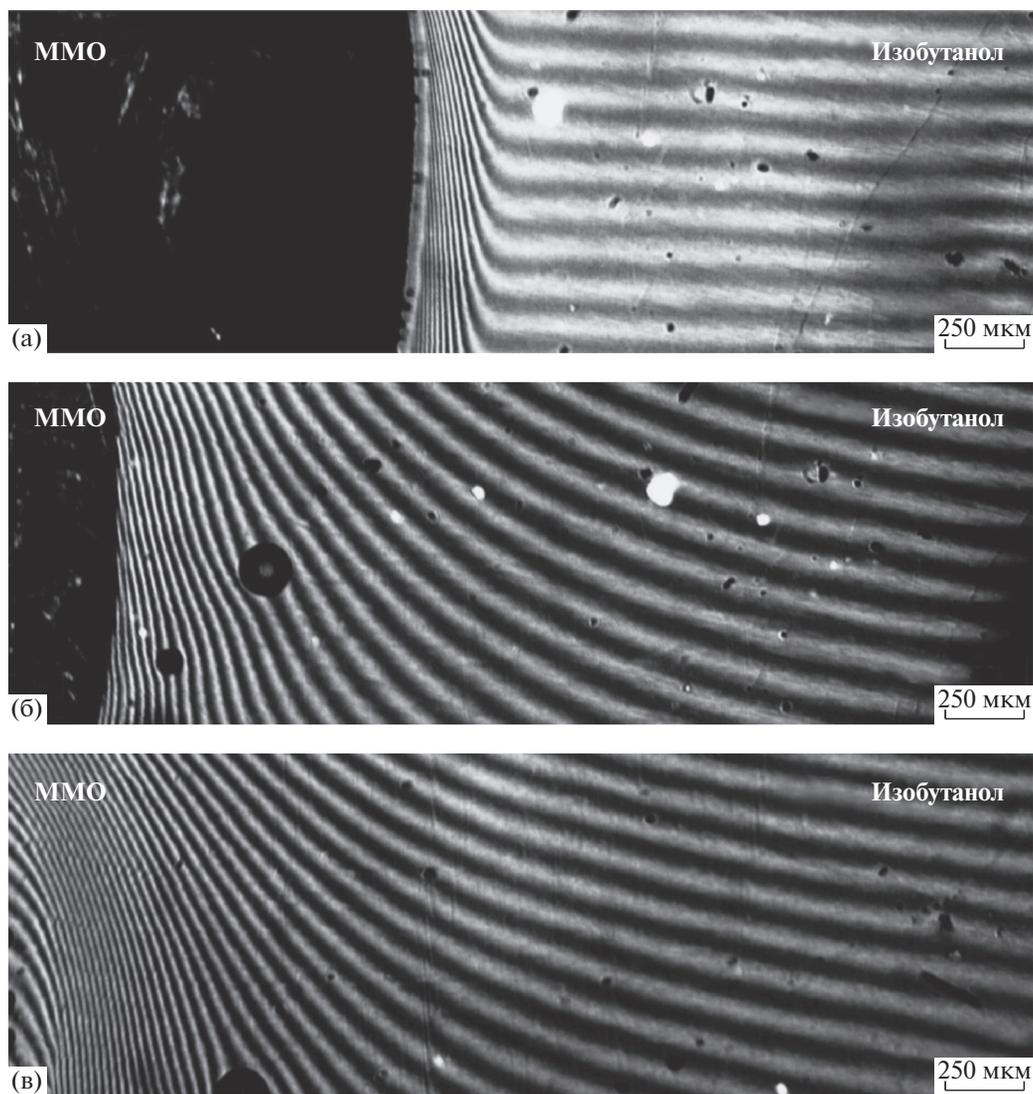


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости системы моногидрат ММО–изобутиловый спирт при содержании ММО в смеси 100 (1), 95 (2), 90 (3) и 80% (4).

рактеризующейся появлением зародышей кристаллической фазы ММО. Однако типичный для больших молекул эффект переохлаждения, тем более в условиях деформирования системы, ингибирует процесс кристаллизации, поэтому область с постепенным увеличением вязкости наблюдается вплоть до  $40^\circ\text{C}$ . Далее наступает третья область, быстрой кристаллизации, что сопровождается резким скачком вязкости и полной потерей текучести. Увеличение содержания спирта в смеси ММО–изобутиловый спирт влечет снижение вязкости и температуры, при которой смесь кристаллизуется.

Характер диффузионных процессов, протекающих при контакте ММО с изобутиловым спиртом при различной температуре, был исследован с помощью метода оптической интерферометрии. На рис. 4 представлены типичные интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ММО–изобутиловый спирт при разных температурах.

Как видно из интерферограмм, при значениях температуры 26 и  $42^\circ\text{C}$  происходит лишь частичное совмещение компонентов, и только при температуре  $78^\circ\text{C}$  фазовая граница исчезает полностью, что свидетельствует об их неограниченной взаимной растворимости. По интерферограммам были определены граничные значения концентрации компонентов в зоне взаимодиффузии и построена зависимость температуры перехода в однофазное состояние от состава (рис. 5). Кроме данных интерферометрии (кривая 1), на рисунке представлены соответствующие зависимости то-



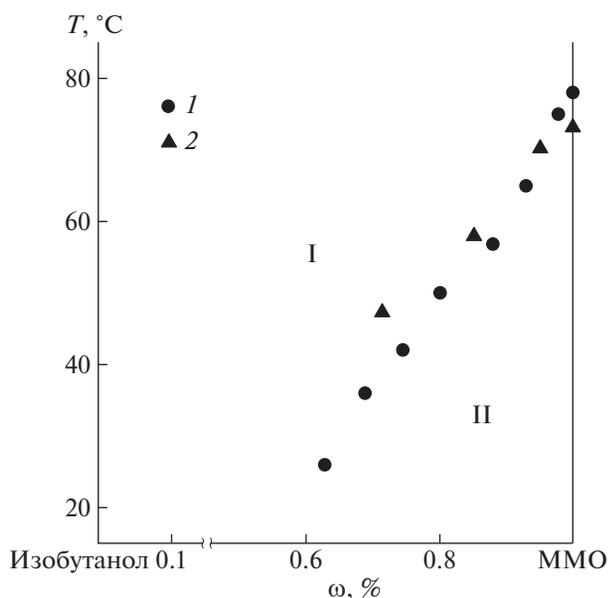
**Рис. 4.** Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ММО–изобутиловый спирт при температуре 26 (а), 42 (б) и 78°С (в).

чек перехода, определенные методом ДСК (кривая 2). Фактически, эти зависимости отражают фазовые равновесия в системе, т.е. являются фазовыми диаграммами. Такая система характеризуется кристаллическим равновесием. При температуре, выше линии ликвидуса, компоненты полностью совместимы.

Полученные фазовые кривые позволяют определить температурно-концентрационный интервал, в котором система является однофазным раствором. Близкий характер имеет и зависимость точек излома температурных зависимостей вязкости, приведенных на рис. 3, однако реологическое поведение слишком чувствительно к процессам переохлаждения. Кроме того, вязкость не отражает термодинамику процесса фазового перехода, поэтому эти данные не приведены на рис. 5.

Поскольку ММО является сильнополярным гигроскопичным растворителем, всегда содержащим воду, представляет интерес проанализировать особенности его взаимодействия с изобутиловым спиртом, исследованные с помощью метода ИК-спектроскопии. Так, были зарегистрированы ИК-спектры ММО, полученного из растворов в изобутиловом спирте и воды в результате испарения спирта или воды.

Сравнение спектров ММО из изобутилового спирта и воды (рис. 6) показывает повышенную интенсивность полос в области валентных колебаний связей –ОН ( $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ), а также валентных ( $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1360\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ ) колебаний связей и углов ССН, причем в спектре ММО из спирта присутствуют полосы поглощения спирта. Обращает на себя



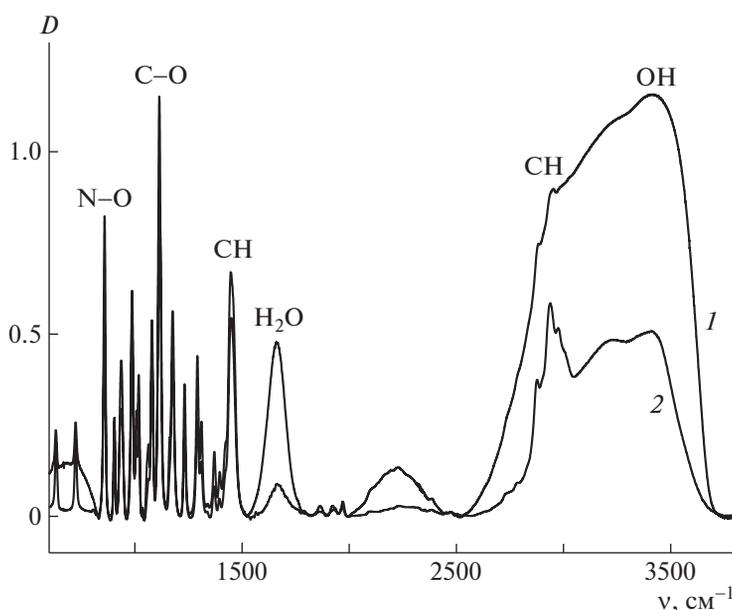
**Рис. 5.** Фазовая диаграмма системы ММО–изобутиловый спирт: I – фаза формирования жидкого раствора, II – фазовое разделение компонентов на жидкий изобутиловый спирт и кристаллический ММО; фазовое равновесие определено методами интерферометрии (1) и ДСК (2).

внимание очень высокая интенсивность полосы  $1660\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания Н–О–Н) в спектре ММО из изобутилового спирта, а также присутствие в этом спектре полосы в области  $675\text{ см}^{-1}$  от либрационных колебаний воды. Обе эти полосы принадлежат исключительно колеба-

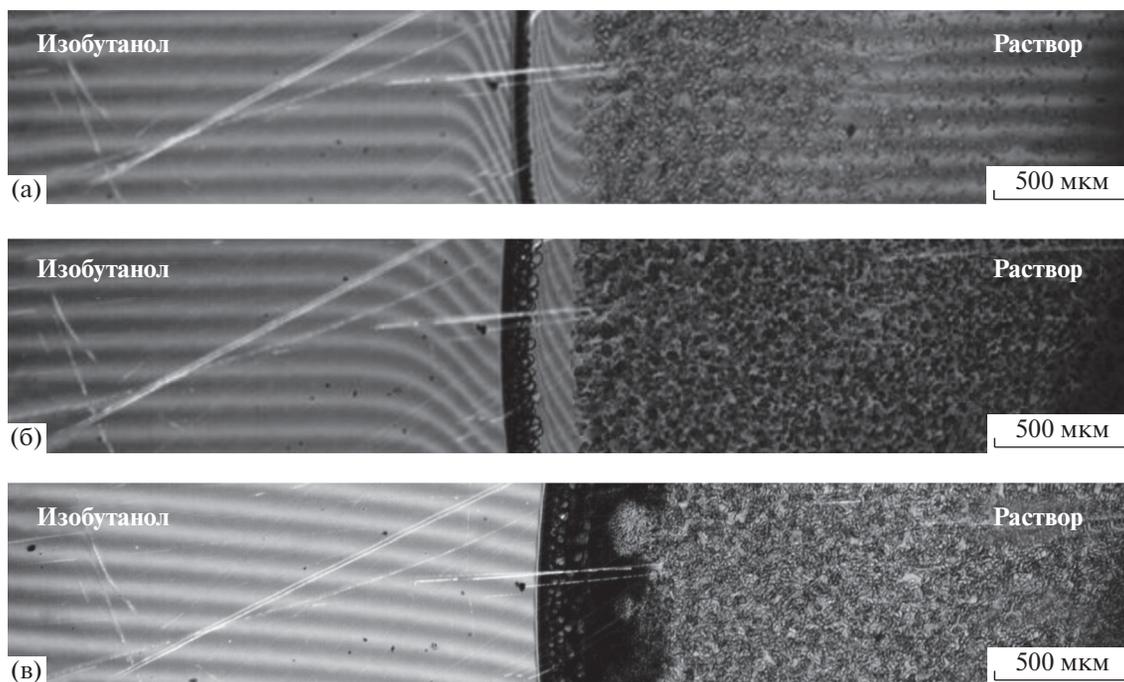
ниям молекул воды, и в спектре ММО из изобутилового спирта они интенсивнее, чем в спектре ММО из воды. Анализ спектров показывает, что в системе ММО–вода–изобутиловый спирт связан водородными связями с водой, причем настолько сильно, что часть воды высвобождается из кристаллов ММО и существует в виде отдельной жидкой фазы (интенсивная полоса  $1660\text{ см}^{-1}$ ) или, возможно, в виде ассоциата вода–спирт. На существование таких ассоциатов указывает широкая полоса при  $2250\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, можно утверждать, что взаимодействие кристаллогидратов ММО с изобутиловым спиртом проходит через воду.

Выявленное положение ассоциации гидратов ММО с изобутиловым спиртом, безусловно, должно внести свой вклад в понимание специфического взаимодействия, возникающего при контакте раствора целлюлозы с изобутиловым спиртом в условиях формирования. Использование метода интерферометрии позволяет смоделировать эти процессы непосредственно в ячейке оптического интерферометра. Следует отметить, что с целью понимания роли фазового состояния смеси ММО–изобутиловый спирт эксперимент был проведен при двух значениях температуры: комнатной, при которой смесь в зависимости от состава может быть двухфазной, и  $90^\circ\text{C}$ , т.е. в области полной растворимости изобутанола в ММО.

На рис. 7 показаны интерферограммы, отражающие взаимодиффузию компонентов этой системы при  $25^\circ\text{C}$ , на которых видно, что в начале контакта процесс взаимодиффузии идет достаточно интенсивно, о чем можно судить по темпу



**Рис. 6.** ИК-спектры ММО, полученного из изобутилового спирта (1) и воды (2).



**Рис. 7.** Диффузионное взаимодействие изобутилового спирта с раствором целлюлозы 12% в ММО при 25°C через 1 (а), 10 (б) и 45 мин (в).

расширения темной области в зоне взаимодействия и появлению в растворе целлюлозы в области, близкой к зоне взаимодействия, каплей жидкой фазы (рис. 7а). Интенсивная диффузия изобутанола, имеющего высокое сродство к воде, инициирует процесс перераспределения воды в системе и, соответственно, насыщения водой диффундируемого потока спирта. При превышении предельной концентрации совместимости фаза изобутиловый спирт–вода расслаивается, и в области контакта появляются капли воды (рис. 7б). Кроме того, в этой зоне со стороны раствора формируется прозрачный слой, в котором видны интерференционные полосы.

Диффузия активно идет с обеих сторон, о чем свидетельствуют загибы интерференционных полос, однако вопрос о том, что же диффундирует со стороны раствора и какова природа образующейся в растворе на границе со спиртом прозрачной жидкой фазы, не является столь простым, как кажется на первый взгляд. Как уже было упомянуто, сильное взаимодействие изобутанола с водой приводит к отрыву кристаллизационной воды от молекул ММО и ее диффузии в изобутиловом спирте. Электронодонорная активность ММО при этом повышается, так как появляются свободные неподеленные электронные пары на атоме кислорода связи N–O, и молекулы ММО начинают взаимодействовать с гидроксильными группами изобутанола. Иными словами, в молекулах ММО происходит замещение кристаллиза-

ционной воды на молекулы изобутанола, что приводит к кардинальному изменению состояния системы в целом. Вместо молекулы гидрата ММО – растворителя целлюлозы, образуется сольват изобутиловый спирт–ММО – термодинамически “плохой” растворитель (скорее, осадитель) целлюлозы. Такой сольват, к тому же из-за наличия разветвленного гидрофобного алифатического лиганда в молекуле изобутанола, обладает неблагоприятными стерическими параметрами, что, во-первых, может препятствовать его кристаллизации и, во-вторых, будет влиять на диффузионные процессы, замедляя кинетику осаждения и скорость структурных перестроек целлюлозы. Не исключено, что изменение фазового состава раствора может инициировать микрофазное аморфное расслоение гидрофильной системы полимер–растворитель в окружении гидрофобизованной жидкой фазы. Именно по этим причинам в высушенном на воздухе слое пленки не проявляются рефлексы кристаллического ММО (см. рис. 1).

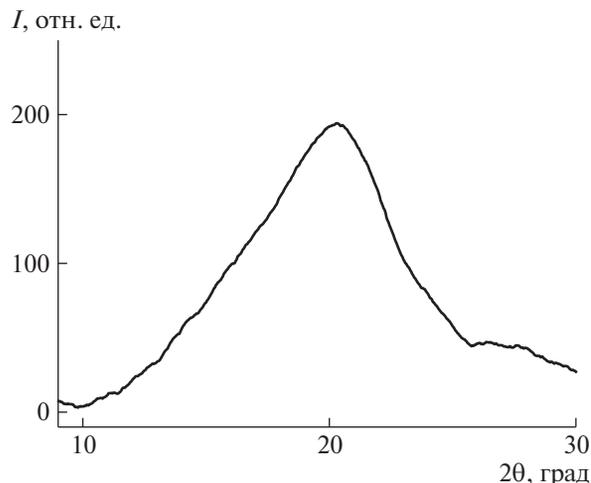
С увеличением времени контакта раствора с осадителем рассмотренные диффузионные процессы углубляются: темная область в зоне взаимодействия увеличивается и сдвигается в сторону раствора, количество капель водной фазы на поверхности раздела фаз существенно возрастает. По прошествии 45 мин процессы взаимодействия полностью прекращаются и происходит как

бы “замораживание” аморфного раствора без выделения кристаллической целлюлозы.

Что же касается широкой темной области зоны взаимодействия, то нельзя исключить ее появление следствием формирования плотной гетерогенной гелеобразной пленки, полностью перекрывающей поток изобутанола в раствор. Между тем, в аморфном растворе, как видно из интерференционной картины, представленной на рис. 7, образовавшиеся сольваты ММО–изобутиловый спирт, вызывают процессы дальнейших фазовых превращений, в результате которых в объеме раствора выделяется вода, инициируя осаждение целлюлозы в микрообъемах раствора. Совокупность рассмотренных факторов способствует микрогетерогенному аморфному расслоению целлюлозного раствора, приводящему к его “побелению”.

При формировании пленки в изобутаноле с температурой 90°C, отмытой в изобутиловом спирте и высушенной, образуется непрозрачная, матовая пленка. На дифрактограмме полученной пленки, представленной на рис. 8, подобно случаю с холодным спиртом, присутствует только аморфное гало в области  $2\theta \sim 20^\circ$ , давая возможность заключить, что структура целлюлозы полностью аморфизована.

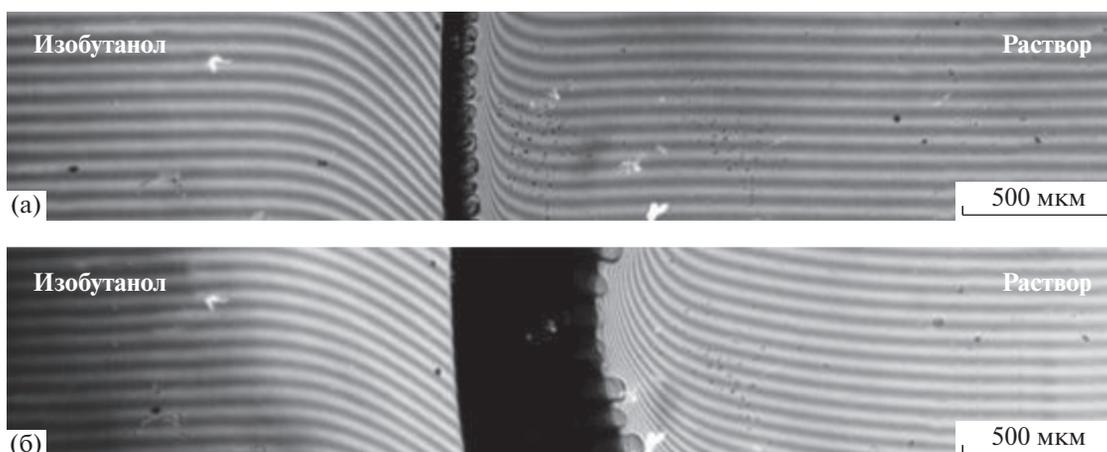
Интерферометрические исследования фазовых превращений, протекающих при контакте раствора целлюлозы с горячей спиртовой ванной (рис. 9), свидетельствуют о высокой скорости взаимодействия. В этом случае, реализуется жидкий раствор целлюлозы в ММО, что позволяет убрать микрогетерогенность, присущую раствору при комнатной температуре, и видеть интерференционные полосы гомогенного раствора. При этом зона взаимодействия также темнеет и со стороны раствора образуются капли воды. Не-



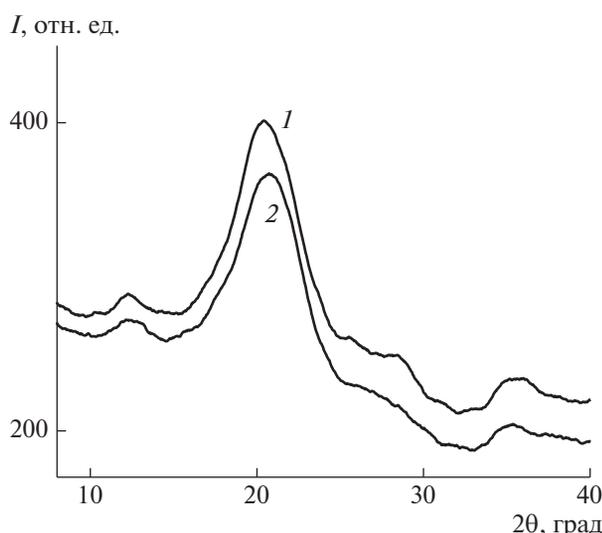
**Рис. 8.** Дифрактограмма целлюлозной пленки, полученной осаждением в изобутиловом спирте с температурой 90°C и высушенной при комнатных условиях.

прозрачность зоны взаимодействия свидетельствует в пользу образования гетерофазной (непрозрачной) многокомпонентной пленки. Таким образом, осаждение целлюлозы при контакте с горячим изобутанолом аналогично предыдущему случаю, т.е. формируется аморфная пленка, насыщенная изобутанолом. Не исключено, что в этом случае в растворе практически не остается кристаллогидрата ММО, который при данной температуре растворен в изобутаноле. По-видимому, это является ключевым моментом, так как при промывании водой и выделении целлюлозной пленки ее морфология не осложнена кристаллизацией ММО.

Кроме того, в ходе подготовки опыта по анализу процесса взаимодействия жидкий раствор



**Рис. 9.** Диффузионное взаимодействие изобутилового спирта с раствором целлюлозы 12% в ММО при 90°C через 1 (а) и 10 мин (б).



**Рис. 10.** Дифрактограммы целлюлозных пленок, полученных формированием в изобутиловом спирте при 25 (1) и 90°C (2) и промытых водой в течение двух суток.

целлюлозы загружается в ячейку при температуре выше 100°C для того, чтобы можно было приготовить тонкий слой. Во времени и, особенно, при контакте с холодным изобутанолом он охлаждается, и в нем начинается кристаллизация ММО (см. рис. 7). Изобутанол “отбирает” воду из кристаллогидрата и занимает ее место. При этом, по видимому, кристалличность исчезает, но гетерофазность (возможно, аморфное расслоение) остается. В случае взаимодействия с изобутанолом при 90°C процесс взаимодействия протекает в изотермических условиях и кристаллизации ММО не происходит в принципе, а обмен воды на изобутанол в сольвате ММО происходит в гомогенных условиях.

Таким образом, морфология целлюлозной пленки в двух экспериментах должна быть существенно разной, несмотря на то, что в обоих случаях после контакта раствора с изобутанолом следует промывание водой, в ходе которой ММО полностью удаляется и формируется целлюлозная пленка.

Рассмотрим вначале структуру целлюлозных пленок, полученных после контакта раствора с изобутанолом различной температуры и водной обработки. На рис. 10 представлены дифрактограммы целлюлозных пленок, полученных формированием в изобутиловом спирте с температурой 25 и 90°C с последующим промыванием в воде.

Как видно на рис. 10, на дифрактограммах целлюлозных пленок, сформированных в изобутиловый спирт при различной температуре с последующим промыванием водой, присутствуют два базальных пика с угловыми положениями  $2\theta \sim 12^\circ$

( $d \sim 0.737$  нм) и  $2\theta \sim 20.5^\circ$  ( $d \sim 0.433$  нм), что типично для структуры целлюлозы II [23]. С повышением температуры спирта отношение интенсивностей основных пиков несколько уменьшается, причем это происходит за счет увеличения межслоевой периодичности (плоскости 101) и снижения интенсивности пика 002. В то же время уменьшение полуширины этого пика свидетельствует о некотором возрастании упорядочения в данном слое.

Таким образом, различные типы фазового равновесия в исследованных системах раствор–осадитель, реализующиеся в зависимости от температуры осадителя, после длительной выдержки в воде незначительно изменяют структуру финальной гидратцеллюлозной пленки (рис. 10).

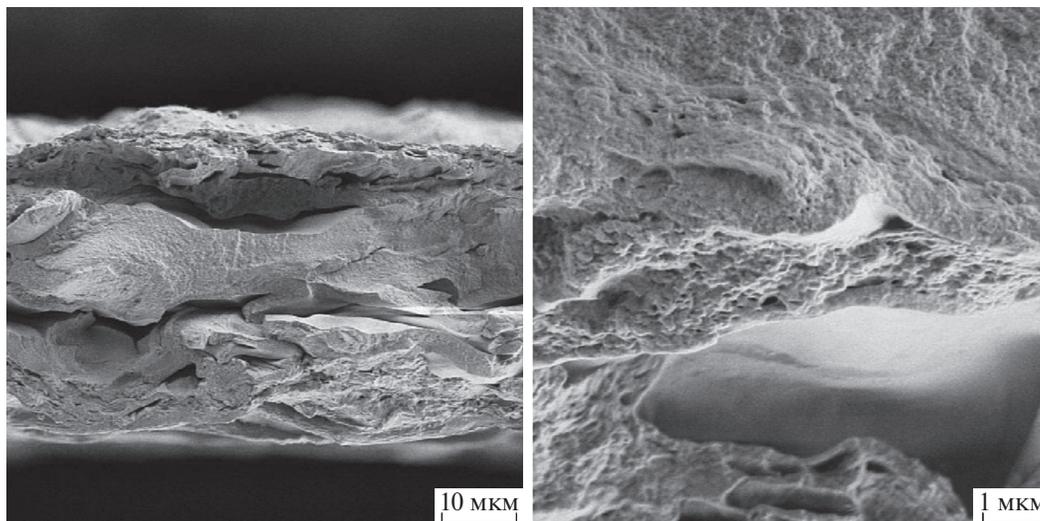
Учитывая выявленные особенности взаимодействия ММО с изобутиловым спиртом (и раствора целлюлозы с изобутиловым спиртом), целесообразно обратиться к рассмотрению морфологии целлюлозных пленок, осажденных в изобутаноле различной температуры и промытых водой. Именно морфология предопределяет их не только механические, но и разделительные свойства. Морфология поперечного сечения пленок, сформированных в изобутанол с температурой 25°C, при разном увеличении представлена на рис. 11.

На микрофотографиях пленок наблюдаются дефекты в виде трещин и слоистых крупных полостей в объеме полимера. Их продольный размер может достигать 15–20 мкм, а поперечное сечение – нескольких микрон. В более-менее гомогенных областях наблюдаются поры со средним диаметром  $\sim 100$  нм. По всей вероятности, это объясняется присутствием ММО в слое раствора перед контактом с изобутанолом и сохранением гетерогенности при замене воды в кристаллогидрате ММО на изобутиловый спирт. По стерическим причинам сольват ММО–изобутиловый спирт не кристаллизуется, но гетерофазность сохраняется и после водного промывания. Другими словами, гетерогенность раствора переносится в гетерогенность пленки.

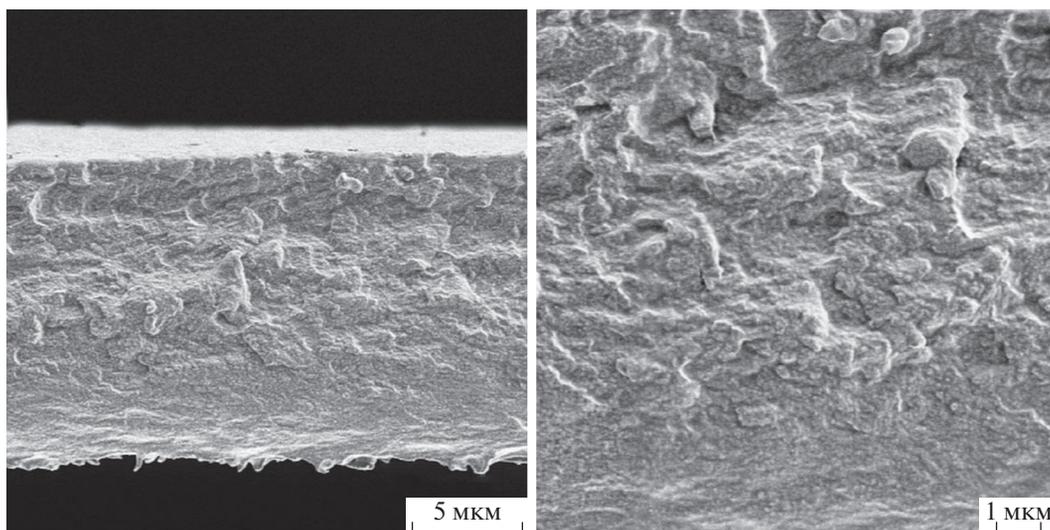
Исключение стадии “замораживания” аморфного распада раствора на первой стадии формирования путем повышения температуры осадителя приводит к кардинальному изменению морфологии получаемых пленок (рис. 12).

В отличие от дефектных пленок, сформированных при комнатной температуре, повышение температуры спирта до 90°C приводит к образованию практически однородной морфологии без крупных дефектов. На поверхности скола пленки отсутствуют трещины и видимые поры.

В настоящей работе показано, что осаждение растворов целлюлозы изобутанолом при комнатной температуре не позволяет полностью удалить



**Рис. 11.** РЭМ-микрофотографии целлюлозных пленок, представленные в разном масштабе, после осаждения в изобутанол при 25°C и промывания водой.



**Рис. 12.** РЭМ-микрофотографии целлюлозных пленок, представленные в разном масштабе, после осаждения в изобутанол при температуре осадителя 90°C и промывания водой.

растворитель из формируемой пленки при последующей сушке и приводит к серьезным дефектам морфологии целлюлозы даже после промывания водой. По всей вероятности, это вызвано гетерофазной аморфной структурой раствора при этой температуре, обусловленной формированием сольвата ММО–изобутиловый спирт. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической интерферометрии исследовано фазовое состояние системы ММО–изобутиловый спирт, построена диаграмма, описывающая кристаллическое равновесие и определяющее температурно-концентрационное “окно” совместности компонентов. Анализ диаграммы позволяет

определить температурно-концентрационную область формирования целлюлозных пленок в условиях, исключающих образование морфологических дефектов. Так, при использовании изобутанола с температурой выше линии ликвидуса фазовой диаграммы получены пленки, имеющие практически однородную морфологию.

Авторы работы выражают благодарность Л.К. Кузнецовой за участие в работе и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aizenshtein E.M.* // *Fibre Chem.* 2016. V. 48. № 1. P. 90.
2. *Perepelkin K.E.* // *Fibre Chem.* 2007. V. 39. № 2. P. 163.
3. *Irklei V.M.* // *Fibre Chem.* 1990. V. 22. № 3. P. 181.
4. *Teramoto Y.* // *Molecules.* 2015. V. 20. P. 5487.
5. *Hudson S.M., Cuculo J.A.* // *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 1980. V. 18. № 1. P. 1.
6. *Perepelkin K.E.* // *Fibre Chem.* 2008. V. 40. № 1. P. 10.
7. *Golova L.K., Makarov I.S., Matukhina E.V., Kuptsov S.A., Shambilova G.K., Kulichikhin V.G.* // *Polymer Science. A.* 2008. V. 50. № 6. P. 665.
8. *Johnson D.L.* Pat. 3447939. USA. 1969.
9. *Golova L.K.* // *Fibre Chem.* 1996. V. 28. № 1. P. 5.
10. *Abe Y., Mochizuki A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 84. P. 2302.
11. *Abe Y., Mochizuki A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. P. 333.
12. *McBain J.W., Kistler S.S.* // *Trans. Faraday Soc.* 1930. V. 26. P. 157.
13. *Makarov I.S., Golova L.K., Kuznetsova L.K., Antonov S.V., Kotsyuk A.V., Ignatenko V.Ya., Kulichikhin V.G.* // *Fibre Chem.* 2016. V. 48. № 4. P. 298.
14. *Romanov V.V., Sokira A.N., Lunina O.B., Iovleva M.M.* // *Fibre Chem.* 1988. V. 20. № 38.
15. *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. М.: Бином, 2012.
16. *Fink H.P., Weigel P., Purz H.J.* // *Lenzinger Berichte.* 1998. V. 78. P. 41.
17. *Fink H.P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J.* // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. № 9. P. 1473.
18. *Платонов В.А., Смоликов В.В.* // Физико-химические основы получения гидратцеллюлозных волокон нетрадиционными способами / Под ред. С.П. Папкова, И.П. Бакшеева. Мытищи: ВНИИВпроект, 1989. С. 166.
19. *Голова Л.К.* Пат. 1645308 Россия. 1992.
20. *Makarova V., Kulichikhin V.* // *Interferometry – Research and Applications in Science and Technology / Ed. by I. Padron.* Rijeka: InTech Publ., 2012. P. 393.
21. *Malkin A., Chalykh A.* *Diffusion and Viscosity of Polymers: Methods of Measurement.* М.: Khimiya, 1979.
22. *Golova L., Makarov I., Kuznetsova L., Plotnikova E., Kulichikhin V.* // *Cellulose. Book 1.* Rijeka: InTech Publ., 2013. P. 377.
23. *Blackburn R.* *Biodegradable and Sustainable Fibres.* Boca Raton; Boston; New York: Elsevier, 2005. P. 464.